

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-017825

(43)Date of publication of application : 20.01.1995

(51)Int.Cl.

A61K 7/00

(21)Application number : 05-251205

(71)Applicant : NICHIDEN KAGAKU KK

(22)Date of filing : 30.06.1993

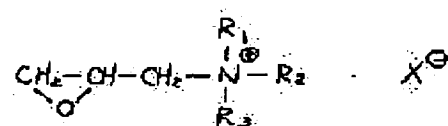
(72)Inventor : NAKAJIMA TORU
WATANABE YOSHIHIRO
SAKA NAOKO

(54) COSMETIC BASE

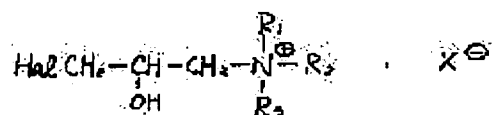
(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a cosmetic base having excellent affinity for hair and skin, providing a nice feeling in use and a finishing feeling by using a low-viscosity cationic hydroxyalkylgalactomannan subjected to depolymerization treatment.

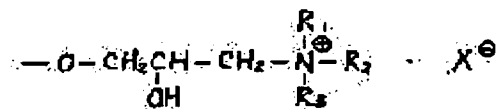
CONSTITUTION: A hydroxyalkyl ether of a galactomannan having 0.1-1.8MS value is subjected to depolymerization treatment before, when or after the hydroxyalkyl ether of a galactomannan is reacted with a glycidyltrialkylammonium salt or a 3-halogen-2-hydroxypropyltrialkylammonium salt of formula I or formula II (R1 to R3 are alkyl; X- is monovalent anion; Hal is halogen) in such a way that the content of quaternary nitrogen is 0.2-3wt.% to provide low-viscosity cationic hydroxyalkylgalactomannan (part of its hydroxyl is formula III) having 3-500cps viscosity in 30% aqueous solution at 30°C. The low-viscosity cationic hydroxyalkylgalactomannan is used to produce various cosmetics. Galactomannan is much contained in seeds of a leguminous plant and is especially plant gum consisting essentially of guar gum composed of guar bean as a raw material.



I



II



III

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

31.05.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3349219

[Date of registration]

13.09.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

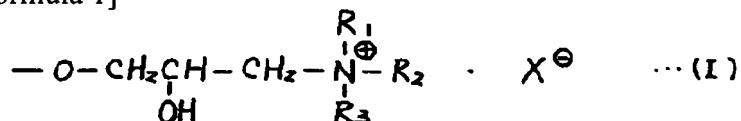
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The cosmetics base material with which it has the structure permuted in the hydroxy alkyl ether of the galactomannan of the MS values 0.1-1.8 by the residue some hydroxyls in it are indicated to be by the general formula (I) of the following-izing 1, and nitrogen content consists of hypoviscosity cation-ized hydroxyalkyl galactomannan whose 30-degree-C viscosity of a water solution is 3-500cps 30% at 0.2 - 3 % of the weight.

[Formula 1]



(式中の R_1 、 R_2 、 R_3 は炭素数1～3のアルキル基であり、 X^{\ominus} は
—価の陰イオンである。)

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] The compatibility of this invention over hair or the skin is good, and it is related with the cosmetics base material which consists of hypoviscosity cation-ized hydroxyalkyl galactomannan which gives a good feeling of use, and a feeling of workmanship.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a cosmetics base material, use of a natural product and its derivative is becoming common, and use of the water soluble polymer compound obtained by carrying out cation denaturation of a cellulosic or the starch attracts attention. For example, the cellulosic which introduced the 4th class nitrogen into a shampoo or hair cosmetics is raised to the JP,47-20635,B official report. moreover, the cation-ized hydroxyalkyl starch which introduced the 4th class nitrogen into JP,60-42763,B -- a shampoo, a rinse, a cream, etc. -- using -- **** -- things are indicated.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In these cation denaturation polymers, hydroxyethyl cellulose hydroxypropyl trimethyl ammoniumchloride ether and guar gum hydroxypropyl trimethyl ammoniumchloride ether are unsatisfying enough, although current use is carried out. For example, the shampoo or hair cosmetics using these were not what it can still be satisfied with the reasons of a feel desirable in the hair after desiccation, such as producing the feeling of slime at the time of a rinse and stickiness unpleasant in the process in which hair is dried although admiration and softness are given gently, or the complex of a cation denaturation polymer and a surfactant solidifying along with desiccation, and being generated with **, not being acquired of at the time of a shampoo. In view of such a situation, this invention aims at offering the cosmetics base material which gives the difficult good feeling of use, and a feeling of workmanship from the raw material used conventionally.

[0004]

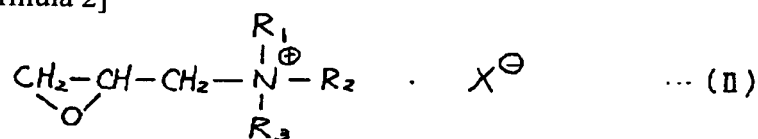
[Means for Solving the Problem] The result examined variously that this invention should attain the aforementioned purpose, Before making it react so that a glycidyl trialkylammonium salt or a 3-halogeno-2-hydroxypropyl trialkylammonium salt may be contained in the hydroxy alkyl ether of the galactomannan of the MS values 0.1-1.8 the 0.2 - 3 % of the weight of the 4th class nitrogen content, By carrying out depolymerize processing and using for coincidence or the back the hypoviscosity cation-ized hydroxyalkyl galactomannan whose 30-degree-C viscosity of a water solution is 3-500cps 30% It came to complete a header and this invention for the ability of various kinds of cosmetics which attain the purpose of this invention to be manufactured.

[0005] It is neutral polysaccharide from which a galactose unit is constituted as a side chain by the principal chain which makes a mannose a configuration unit, and many galactomannan into the seed of pulse family vegetation is mainly contained in the nature, and is the Cyamopsis Gum which uses especially GUA beans as a raw material, and a vegetable gums to which the locust bean gum which uses a locust bean as a raw material uses typical galactomannan as a principal component. MS which shows extent of the formation of hydroxy alkyl ether of galactomannan here is a numeric value which shows the number of mols of the alkylene oxide added per anhydrosugar unit of galactomannan. As for the hydroxy alkyl ether of galactomannan, 1 and 2-alkylene oxide of carbon numbers 2-4, i.e., ethylene oxide, 1 and 2-propylene oxide, and 1 and 2-butylene oxide are used for galactomannan. these alkylene oxide -- MS value -- 0.1-1.8 -- it is added so that it may become the range of 0.3-1.0 preferably.

[0006] The hypoviscosity cation-ized hydroxyalkyl galactomannan used in this invention can be manufactured by making the compound shown by the general formula (III) shown by the general formula

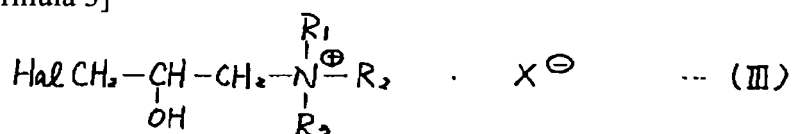
(II) or the following-izing 3 shown in galactomannan hydroxy alkyl ether by the following-ization 2 react so that it may become 0.2 - 3 % of the weight of nitrogen content.

[Formula 2]



(式中の R_1 , R_2 , R_3 は炭素数 1~3 のアルキル基であり、 X^{\ominus} は一価の陰イオンである。)

[Formula 3]



(式中の Hal はハロゲン原子であり、 R_1 , R_2 , R_3 は炭素数 1~3 のアルキル基であり、 X^{\ominus} は一価の陰イオンである。)

This cation-ized reaction can be performed according to the well-known etherification approach. for example, the bottom of existence of an alkali catalyst -- suspension water [of galactomannan hydroxy alkyl ether], or alcoholic, or a dry-type condition with few solvents -- said general formula (II) -- or (III) a compound -- in addition, a pyrogenetic reaction can be carried out and it can carry out by neutralizing after reaction termination. Said general formula (II) or (III) as a compound A glycidyl trialkylammonium salt and a 3-halo 2-hydroxypropyl trialkylammonium salt, for example, glycidyl trimethylammonium chloride, Glycidyl triethyl ammonium chloride, glycidyl TORIPURO pill ammonium chloride, glycidyl ethyl dimethylannmonium chloride, Glycidyl diethyl methylammonium chloride and the bromide corresponding to these, An iodide and 3-chloro-2-hydroxypropyl trimethyl ammonium chloride, 3-chloro-2-hydroxypropyl triethyl ammonium chloride, 3-chloro-2-hydroxypropyl TORIPURO pill ammonium chloride, 3-chloro-2-hydroxy propylethyl dimethylannmonium chloride and the bromide corresponding to these, and an iodide are raised.

[0007] The hypoviscosity cation-ized hydroxyalkyl galactomannan used in this invention is obtained by carrying out depolymerize of the galactomannan to coincidence or the back, before making galactomannan hydroxy alkyl ether cation--ization-react. It is obtained by hydrolyzing a galactomannan molecule, using oxidizers, such as acids, such as a hydrochloric acid, a nitric acid, a sulfuric acid, a formic acid, and an acetic acid, a galactomannan dialytic ferment, sodium hypochlorite, a hydrogen peroxide, ammonium persulfate, and potassium persulfate, as the approach of depolymerize. These depolymerize reactions can be performed according to a well-known approach. For example, it is obtained by adding and changing the pyrogenetic reaction of an acid, a dialytic ferment, the oxidizer, etc. into suspension water [of galactomannan hydroxy alkyl ether], or alcoholic, or a dry-type condition with few solvents, and neutralizing after reaction termination. Although any of an acid, a dialytic ferment, and an oxidizing agent may be used for depolymerize, in order to carry out depolymerize to a cation-ized reaction and coincidence, the oxidizing agent which acts also under high alkali conditions is desirable. Depolymerize of extent of depolymerize is carried out until 3-500cps of 30-degree-C viscosity of a water solution is preferably set to 10-400cps 30%.

[0008] Since the flexibility of the film which covers the skin and hair less than with 0.1 becomes scarce, absorptivity will increase and MS value of the galactomannan hydroxy alkyl ether used in this invention will come to give the Beto **** sensibility after use if it worsens as a feel and a comb and this number of addition mols exceeds 1.8, it is not desirable. Moreover, at less than 0.2 % of the weight, if this is blended with cosmetics, and the compatibility over hair or the skin becomes low and it exceeds 3 % of the weight, since the content of the nitrogen introduced by the cation-ized reaction will come to give glue stock and the sensibility to attach at the time of use of cosmetics, it is not desirable. Especially the desirable range of

nitrogen content is 0.5 - 2.0 % of the weight. Furthermore, when 30-degree-C viscosity of a water solution blends this with a shampoo etc. by less than 3cps 30%, if it runs short of the feeling of slime and 500cps is exceeded, extent of depolymerize produces unpleasant stickiness in the process in which hair is dried, or along with desiccation, complex with a surfactant will solidify and it will arise with **. The range where viscosity is desirable is 10-400cps.

[0009] The cosmetics of this invention are obtained by carrying out requirements combination of this hypoviscosity cation-ized hydroxyalkyl galactomannan at the well-known hair cosmetics of a formula, skin cosmetics, etc. Although not restricted to the above-mentioned thing as cosmetics, especially desirable things are cosmetics flushed with water at the time of use of a shampoo, a rinse, cleansing cream, etc. Especially other components in the cosmetics using the cosmetics base material of this invention are not limited, but can use the support for cosmetics, a usual diluent, or a usual additive [an example, various kinds of surfactants, oily matter (an example, long-chain-fatty-acid ester, hydrocarbon, etc.), hydrolysis protein, lanolin, a lipid, perfume, an ultraviolet ray absorbent, a high DOROTO rope], etc. Moreover, vitamins and other nutritional or effective components in physic may be added.

[0010] Although the loadings of the cosmetics base material of this invention differ according to an application etc., 0.1 - 7% of the weight of its range is usually desirable. At less than 0.1 % of the weight, if effectiveness is not fully demonstrated but exceeds 7 % of the weight, it may become the feel which is not desirable.

[0011]

[Example] Although an example is given next and this invention is explained in more detail, this invention is not limited to these. Especially the "section" used in the following examples shows the weight section, unless it is shown.

It adds to 26g of example 1 water, and the glass proof-pressure reactor which put 3g of caustic alkali of sodium into methanol 100g, agitating guar gum 60g. After introducing following **** ethylene oxide 35g by the pressure of 1.5kg/cm² using nitrogen, it is made to react at 50 degrees C. The fall of the pressure in a system was observed with advance of a reaction. After the fall of a pressure is no longer accepted, it is made to react at 50 more degrees C for 1 hour, and ** of the system of reaction is extracted, glycidyl trimethylammonium chloride 40g is added as a water solution, 25g of hydrogen peroxide solution is added 35 more%, and it is made to react at 50 degrees C for 5 hours. 30g of hydrochloric-acid water solutions is added after [reaction termination] 10%, and neutralization is performed at a room temperature for 1 hour. Reaction mixture is poured out into a lot of methanols after neutralization termination, and a resultant is settled. *** It carried out the exception. After the 500g methanol washed the obtained precipitate each 3 times, it dried under reduced pressure and 103g of reactants was obtained. Thus, 1.2, 2.4 % of the weight of nitrogen content, and 30-degree-C viscosity of 30% water solution of MS value of the ethylene oxide to which the obtained hypoviscosity cation-ized hydroxyalkyl guar gum was added were 320cps. (Sample number 1)

[0012] The hypoviscosity cation-ized hydroxyalkyl guar gum and hypoviscosity cation-ized hydroxyalkyl locust bean gum with which alkylene oxide and the 4th class nitrogen content differ from viscosity according to the approach of example 2 example 1 were compounded. This result was shown in Table 1, 2, and 3.

[Table 1]

| 試料番号 | 付加されたアルキレンオキシド のMS値(モル/無水糖単位) | 窒素含有率 (重量%) | 粘度 (cPS) |
|------|----------------------------------|----------------|-------------|
| 2 | — 0 | 2.4 | 320 |
| 3 | E.O. 0.1 | 2.3 | 330 |
| 1 | E.O. 1.2 | 2.4 | 320 |
| 4 | P.O. 0.1 | 2.4 | 340 |
| 5 | P.O. 0.5 | 2.3 | 320 |
| 6 | P.O. 1.4 | 2.4 | 350 |
| 7 | P.O. 1.6 | 2.4 | 330 |

E.O. = エチレンオキシド, P.O. = プロピレンオキシド

[Table 2]

| 試料番号 | 付加されたアルキレンオキッド のMS値(モル/無水糖単位) | 窒素含有率 (重量%) | 粘度 (CPS) |
|------|----------------------------------|----------------|-------------|
| 8 | P.O. 1.1 | 0 | 340 |
| 9 | P.O. 1.1 | 0.1 | 320 |
| 10 | P.O. 1.1 | 0.2 | 330 |
| 11 | P.O. 1.1 | 2.4 | 330 |
| 12 | P.O. 1.1 | 3.0 | 340 |
| 13 | P.O. 1.1 | 3.4 | 330 |

P.O. = プロピレンオキッド

試料番号 11 は ローカストビーンガム原料

[Table 3]

| 試料番号 | 付加されたアルキレンオキッド のMS値(モル/無水糖単位) | 窒素含有率 (重量%) | 粘度 (CPS) |
|------|----------------------------------|----------------|-------------|
| 14 | P.O. 1.1 | 2.4 | 2 |
| 15 | P.O. 1.1 | 2.3 | 5 |
| 16 | P.O. 1.1 | 2.4 | 50 |
| 17 | P.O. 1.1 | 2.4 | 150 |
| 18 | P.O. 1.1 | 2.4 | 250 |
| 19 | P.O. 1.1 | 2.3 | 350 |
| 20 | P.O. 1.1 | 2.4 | 400 |
| 21 | P.O. 1.1 | 2.4 | 500 |
| 22 | P.O. 1.1 | 2.3 | 540 |

P.O. = プロピレンオキッド

試料番号 18、19 は ローカストビーンガム原料

[0013] The shampoo of the presentation (A) shown in Table 4 was prepared using the hypoviscosity cationized hydroxyalkyl guar gum or hypoviscosity cationized hydroxyalkyl locust bean gum obtained in example 3 example 1 and the example 2. In addition, a presentation (B) is a constituent which was prepared for the comparison and which does not blend hypoviscosity cationized hydroxyalkyl galactomannan.

[Table 4]

| 成 分 | 配合量 (重量%) | |
|----------------------------|-----------|-----|
| | (A) | (B) |
| ラウリルエーテルサルフェートナトリウム塩 | 10 | 10 |
| ラウリン酸トリエタノールアミン塩 | 5 | 5 |
| ヤシ脂肪酸ジエタノールアミド | 5 | 5 |
| 低粘度 カチオン化ヒドロキシアルキルガラクトマンナン | 1 | 0 |
| エデト酸ジナトリウム塩 | 0.1 | 0.1 |
| 香料、着色料、防腐剤 | 適量 | 適量 |
| 精製水 | 残部 | 残部 |

As hypoviscosity cation-ized hydroxyalkyl galactomannan, 18 kinds of sample numbers 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 18, 20, 21, and 22 were chosen from the samples of an example 2. 15 women were made to use 19 kinds of each shampoo with which the thing of a presentation (B) was combined with 18 kinds of this shampoo, it foamed, and engine performance, such as softness of the hair after a feeling of slime and use, was compared. This result was shown in Table 5, 6, and 7. The numeric value shown in these tables is a value which deducted the number presupposed that the presentation (B) is excellent of the number from the number presupposed that the presentation (A) is excellent of the number.

[Table 5]

| 項 目 | | シャンプー (表1〜3の試験品に比較) | | | | | |
|------|---------|---------------------|---|---|---|---|---|
| | | 2 | 1 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 使用時 | 泡立ち | 1 | 4 | 4 | 4 | 5 | 4 |
| | ぬめり感 | 0 | 3 | 2 | 3 | 3 | 4 |
| | 滑らかさ | 0 | 5 | 4 | 4 | 5 | 5 |
| | 柔らかさ | 0 | 3 | 2 | 3 | 4 | 4 |
| | くし通りの良さ | -1 | 4 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 使用後 | 髪シカで | 0 | 3 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| | 滑らかさ | 0 | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 |
| | べとつきのなさ | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | くし通りの良さ | 0 | 3 | 2 | 3 | 3 | 3 |
| | フヤ | 0 | 4 | 3 | 4 | 4 | 4 |
| 合 計 | | -2 | 3 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 総合評価 | | × | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

[Table 6]

| 項 目 | | シャンプー(表1~3の試料番号に相当) | | | | | |
|------|---------|---------------------|---|----|----|----|----|
| | | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
| 使用時 | 泡立ち | 0 | 3 | 4 | 4 | 5 | 3 |
| | ぬめり感 | 1 | 4 | 4 | 5 | 4 | 4 |
| | 滑らかさ | 0 | 3 | 4 | 4 | 5 | 3 |
| | 柔らかさ | 0 | 3 | 4 | 5 | 4 | 2 |
| | くし通りの良さ | -1 | 4 | 4 | 5 | 5 | 3 |
| 使用后 | 柔らかさ | 0 | 2 | 3 | 3 | 4 | 2 |
| | 滑らかさ | 0 | 3 | 3 | 4 | 4 | 3 |
| | べとっきのなさ | 0 | 2 | 3 | 3 | 4 | 2 |
| | くし通りの良さ | 1 | 4 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| | フヤ | 0 | 3 | 3 | 4 | 4 | 3 |
| 合 計 | | -3 | 1 | 3 | 4 | 5 | 1 |
| 総合評価 | | X | △ | ○ | ○ | ○ | △ |

Table 7]

| 項 目 | | シャンプー(表1~3の試料番号に相当) | | | | | |
|------|---------|---------------------|----|----|----|----|----|
| | | 14 | 15 | 18 | 20 | 21 | 22 |
| 使用時 | 泡立ち | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 2 |
| | ぬめり感 | 3 | 4 | 4 | 4 | 4 | 2 |
| | 滑らかさ | 3 | 3 | 4 | 4 | 4 | 3 |
| | 柔らかさ | 3 | 4 | 4 | 5 | 4 | 2 |
| | くし通りの良さ | 4 | 4 | 5 | 5 | 5 | 3 |
| 使用后 | 柔らかさ | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 2 |
| | 滑らかさ | 3 | 4 | 4 | 4 | 4 | 3 |
| | べとっきのなさ | 2 | 3 | 3 | 3 | 4 | 2 |
| | くし通りの良さ | 4 | 3 | 3 | 4 | 4 | 3 |
| | フヤ | 3 | 4 | 4 | 4 | 4 | 3 |
| 合 計 | | 1 | 3 | 4 | 5 | 5 | 2 |
| 総合評価 | | X | ○ | ○ | ○ | ○ | △ |

With [MS value of alkylene oxide addition / result / of this table 5] 0.1 [or more], the use back is known by that a feel is improved at the time of use. (Comparison of 1, 4, 5, 6, and 7 to the sample number 2 of Table 5) When nitrogen content will become 3% of the weight or more from the result of Table 6 again although the engine performance of a shampoo is improved if nitrogen content is 0.2 % of the weight or more, it turns out that the stickiness after use becomes large and serves as an adverse element in synthetic liking. (Comparison of 9, 10, 11, 12, and 13 to the sample number 8 of Table 6) It turns out that the feeling of slime runs short when 30-degree-C viscosity of 30% water solution is still lower than 3cps from the result of Table 7, and there is a feeling of stickiness when higher than 500cps. (Comparison of 15, 18, 20, 20, and 21 to sample numbers 14 and 22)

[0014] In order to compare with the hypoviscosity cation hydroxyalkyl galactomannan used by example 4 this invention, the shampoo of the addition MS value 1.65 of ethylene oxide, 1.8 % of the weight of nitrogen content, and the presentation (A) that 30-degree-C viscosity of a water solution used cation denaturation hydroxyethyl cellulose 200,000cps or more (it is 30,000cps at 5%) 30%, and was shown in Table 4 of an example 3 was created. And as a result of carrying out the test by 15 women similarly, it turned out that the base material of this invention is excellent in respect of [hydroxyethyl cellulose / cation denaturation] the goodness as a lack [stickiness] after use, or a comb.

[0015] The hair rinse of a presentation cream type [of the following table 8] was prepared using the sample number 1 of Table 1, the sample number 11 of Table 2, and the sample number 17 of Table 3 as a cosmetics base material of example 5 this invention.

[Table 8]

| 成 分 | 配合量 (重量%) |
|----------------------------|-----------|
| ジステアリルジメチルアンモニウムクロリド | 5 |
| セチルアルコール | 3 |
| プロピレングリコール | 6 |
| ポリオキシエチレンセチルアルコール | 1 |
| グリセリン | 4 |
| 脂肪酸カチオン化ヒドロキシルアルキルガラクトマンナン | 1 |
| エデト酸ジナトリウム塩 | 0.1 |
| 香料、着色料、防腐剤 | 適 量 |
| 精 製 水 | 残 部 |

This hair rinse was excellent in the hand after the time of use, and use compared with what does not blend the cosmetics base material of this invention.

[0016] The cleansing cream of a presentation of the following table 9 was prepared using the same sample of an example 5 as a cosmetics base material of example 6 this invention.

[Table 9] This cleansing cream had good elongation compared with what does not blend the cosmetics base material of this invention, and a feeling of oiliness in use was excellent.

[0017] The neutral cream of a presentation of the following table 10 was prepared using the sample same as a cosmetics base material of example 7 this invention as an example 5.

[Table 10] This neutral cream reached in smoothness compared with what does not blend the cosmetics base material of this invention, it excelled in admiration gently, and, moreover, that effectiveness carried out long duration continuation.

[0018]

[Effect of the Invention] The cosmetics base material of this invention has the following advantages.

- (1) The compatibility to hair or the skin is good, a film plasticity is also good, and adsorbent [to them] is excellent.
- (2) Heat retaining property is excellent, carry out hair and the skin gently, give the flexibility which has the waist in hair, and raise the luster of hair. And durability has such effectiveness.
- (3) Since smooth nature is given to hair and the skin, the feel after use becomes smooth, when it uses for a shampoo, it becomes good as the comb of hair, a feeling of jarring is lost, and when it uses for a cream etc., a good feeling of use and a feeling of finish can be given.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-17825

(43) 公開日 平成7年(1995)1月20日

(51) Int.Cl.⁶

A 6 1 K 7/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

K 9051-4C

審査請求 未請求 請求項の数 1 書面 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-251205

(22) 出願日 平成5年(1993)6月30日

(71) 出願人 000227272

日澱化学株式会社

大阪府大阪市淀川区三津屋北3丁目3番29号

(72) 発明者 中島 徹

大阪市淀川区三津屋北3丁目3番29号 日澱化学株式会社内

(72) 発明者 渡辺 美広

大阪市淀川区三津屋北3丁目3番29号 日澱化学株式会社内

(72) 発明者 坂 直子

大阪市淀川区三津屋北3丁目3番29号 日澱化学株式会社内

(54) 【発明の名称】 化粧品基材

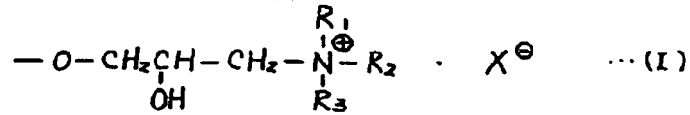
(57) 【要約】

【構成】 MS値0.1~1.8、窒素含有率0.2~3重量%、30%水溶液粘度が3~500cpsである低粘度カチオン化ヒドロキシアシルガラクトマンナンからなる化粧品基材。

【効果】 本発明の低粘度カチオン化ヒドロキシアシルガラクトマンナンを用いた化粧品は、良好な使用感、仕上がり感を与える。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 MS値0.1～1.8のガラクトマンナンのヒドロキシアシルエーテルにおいて、その中のヒドロキシル基の一部が下記化1の一般式(1)で示される残基で置換された構造を有し、かつ窒素含有率が0.＊



(式中の R_1 、 R_2 、 R_3 は炭素数1～3のアシル基であり)、 X^- は一価の陰イオンである。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、毛髪や皮膚に対する親和性が高く、良好な使用感、仕上がり感を与える低粘度カチオン化ヒドロキシアシルガラクトマンナンからなる化粧品基材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】化粧品基材として、天然物およびその誘導体の使用が一般化しつつあり、セルロース誘導体や澱粉をカチオン変性して得られた水溶性高分子化合物の利用が注目されている。例えば、特公昭47-20635公報にはシャンプーや毛髪化粧料に、第4級窒素を導入したセルロース誘導体があげられている。また、特公昭60-42763号公報には第4級窒素を導入したカチオン化ヒドロキシアシル澱粉が、シャンプー、リンス、クリームなどに用いられることが記載されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】これらのカチオン変性ポリマーの中で、ヒドロキシエチルセルロースヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリドエーテルやグアーガムヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリドエーテルは、現在使用されているが、十分満足できるものではない。例えば、これらを用いたシャンプーや毛髪化粧料は洗髪時、すすぎ時のぬめり感、しっとり感、柔らかさは付与されるものの、毛髪を乾燥させる過程で不快なべたつきを生じたり、乾燥につれ、カチオン変性ポリマーと界面活性剤のコンプレックスが固化し、ごわつきを生じるなど乾燥後の髪に好ましい感触が得られないなどの理由でいまだ満足できるものではなかった。このような事情に鑑み、本発明は従来使用されてきた原料では困難であった良好な使用感、仕上がり感を与える化粧品基材を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は前記の目的を達成すべく種々検討した結果、MS値0.1～1.8のガ

＊2～3重量%で30%水溶液の30℃粘度が3～500cpsである低粘度カチオン化ヒドロキシアシルガラクトマンナンからなる化粧品基材。

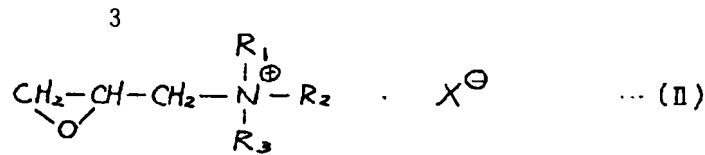
【化1】

ラクトマンナンのヒドロキシアシルエーテルにグリシジルトリアルキルアンモニウム塩または3-ハロゲノ-2-ヒドロキシプロピルトリアルキルアンモニウム塩を第4級窒素含有率0.2～3重量%含有するように反応させる前、同時または後に低分子化処理し、30%水溶液の30℃粘度が3～500cpsである低粘度カチオン化ヒドロキシアシルガラクトマンナンを用いることにより、本発明の目的を達成する各種の化粧料を製造することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】ガラクトマンナンはマンノースを構成単位とする主鎖にガラクトース単位が側鎖として構成される中性多糖類であって自然界には主として豆科植物の種子に多く含有されており、特にグア豆を原料とするグアガム、ローカストビーンを原料とするローカストビーンガムが代表的なガラクトマンナンを主成分とする植物ガム質である。ここでガラクトマンナンのヒドロキシアシルエーテル化の程度を示すMSとはガラクトマンナンのアンヒドロ糖単位当り付加したアルキレンオキシドのモル数を示す数値である。ガラクトマンナンのヒドロキシアシルエーテルは、ガラクトマンナンに炭素数2～4の1・2-アルキレンオキシド、すなわちエチレンオキシド、1・2-プロピレンオキシド、1・2-ブチレンオキシドが用いられる。これらのアルキレンオキシドはMS値が0.1～1.8好ましくは0.3～1.0の範囲になるように付加される。

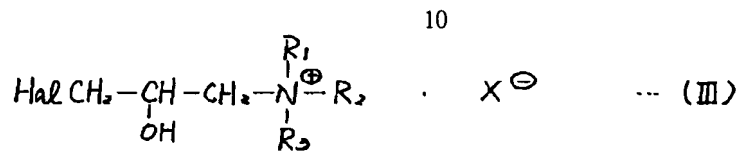
【0006】本発明において使用される低粘度カチオン化ヒドロキシアシルガラクトマンナンは、ガラクトマンナンヒドロキシアシルエーテルに下記化2で示される一般式(11)または下記化3で示される一般式(111)で示される化合物を窒素含有率0.2～3重量%になるよう反応させることによって製造することができる。

【化2】



(式中の R_1, R_2, R_3 は炭素数1～3のアルキル基であり、 X^- は一価の陰イオンである。)

【化3】



(式中の Hal はハロゲン原子であり、 R_1, R_2, R_3 は炭素数1～3のアルキル基であり、 X^- は一価の陰イオンである。)

このカチオン化反応は公知のエーテル化方法に従って行うことができる。例えば、アルカリ触媒の存在下で、ガラクトマンナンヒドロキシアシルエーテルの水性あるいはアルコール性の懸濁液または溶媒の少ない乾式の状態に前記一般式(II)または(III)の化合物を加えて、加熱反応させ、反応終了後中和することにより行うことができる。前記一般式(II)または(III)の化合物としては、グリシジルトリアルキルアンモニウム塩および3-ハロ-2-ヒドロキシプロピルトリアルキルアンモニウム塩例えばグリシジルトリメチルアンモニウムクロリド、グリシジルトリエチルアンモニウムクロリド、グリシジルトリプロピルアンモニウムクロリド、グリシジエチルジメチルアンモニウムクロリド、グリシジエチルメチルアンモニウムクロリドおよびこれらに対応する臭化物、ヨウ化物や、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリド、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリエチルアンモニウムクロリド、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリプロピルアンモニウムクロリド、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルエチルジメチルアンモニウムクロリドおよびこれらに対応する臭化物、ヨウ化物があげられる。

【0007】本発明において使用される低粘度カチオン化ヒドロキシアシルガラクトマンナンは、ガラクトマンナンヒドロキシアシルエーテルをカチオン化反応させる前、同時または後にガラクトマンナンを低分子化させることによって得られる。低分子化の方法としては、塩酸、硝酸、硫酸、ギ酸、酢酸などの酸、ガラクトマンナン分解酵素、次亜塩素酸ソーダ、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなどの酸化剤を用いてガラクトマンナン分子を加水分解することによって得られ

る。これらの低分子化反応は公知の方法に従って行うことができる。例えば、ガラクトマンナンヒドロキシアシルエーテルの水性あるいはアルコール性の懸濁液または溶媒の少ない乾式の状態に、酸、分解酵素、酸化剤などを加えて、加熱反応させ反応終了後中和することによって得られる。低分子化には酸、分解酵素、酸化剤のいずれを用いてもよいが、カチオン化反応と同時に低分子化させるには、高アルカリ条件下でも作用する酸化剤が好ましい。低分子化の程度は、30%水溶液の30℃粘度が3～500cps、好ましくは10～400cpsになるまで低分子化される。

【0008】本発明において使用されるガラクトマンナンヒドロキシアシルエーテルのMS値は、0.1未満では皮膚や毛髪を被覆するフィルムの柔軟性が乏しくなるため、感触、くし通りが悪くなるし、またこの付加モル数が1.8を越えると吸水性が増大し使用後にべとつく感じを与えるようになるので好ましくない。またカチオン化反応によって導入される窒素の含有率は0.2重量%未満ではこれを化粧品に配合して毛髪や皮膚に対する親和性が低くなるし、またそれが3重量%を越えると、化粧料の使用時にべとつく感じを与えるようになるので好ましくない。窒素含有率の特に好ましい範囲は0.5～2.0重量%である。さらに、低分子化の程度は、30%水溶液の30℃粘度が3cps未満では、これをシャンプーなどに配合したとき、ぬめり感が不足し、500cpsを越えると毛髪を乾燥させる過程で不快なべたつきを生じたり、乾燥につれ、界面活性剤とのコンプレックスが固化しごわつきを生ずる。粘度の好ましい範囲は10～400cpsである。

【0009】この低粘度カチオン化ヒドロキシアシルガラクトマンナンを、公知の処方毛髪化粧料、皮膚化

粧料などに所要量配合することによって、本発明の化粧料が得られる。化粧料としては上記のものに限らないが特に好ましいのは、シャンプー、リンス、クレンジングクリームなどの使用時に水で洗い流す化粧料である。本発明の化粧品基材を用いる化粧料中の他の成分は特に限定されず、通常の化粧品用担体、希釈剤または添加物

〔例、各種の界面活性剤、油性物質（例、長鎖脂肪酸エステル、炭化水素など）、加水分解タンパク質、ラノリン、脂質、香料、紫外線吸収剤、ハイドロトロープなど〕が使用できる。また、ビタミン類や他の栄養学的または医薬的に有効な成分を添加してもよい。

【0010】本発明の化粧品基材の配合量は、用途などに応じて異なるが通常0.1～7重量%の範囲が好ましい。0.1重量%未満では効果が十分に発揮されず、7重量%を越えると好ましくない感触となる場合がある。

【0011】

【実施例】つぎに実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下の実施例で用いる「部」は、特に示さない限り重量部を示す。

実施例1

水26g、メタノール100gに苛性ソーダ3gを入れたガラス製耐圧反応器に、グアーガム60gを攪拌しながら加える。次いでエチレンオキシド35gを、窒素を*

*用いて1.5kg/cm²の圧力で導入したのち50℃で反応させる。反応の進行とともに、系内の圧力の低下が観察された。圧力の低下が認められなくなったのち、さらに50℃で1時間反応させ、反応系の圧を抜き、グリシルトリメチルアンモニウムクロリド40gを水溶液として加え、さらに35%過酸化水素水25gを加え50℃で5時間反応させる。反応終了後10%塩酸水溶液30gを加え、室温で1時間中和を行う。中和終了後多量のメタノール中に反応液を注ぎ、反応生成物を沈殿させ▲ろ▼別した。得られた沈殿物を、各500gのメタノールで3回洗浄したのち、減圧下で乾燥し、反応物103gを得た。このようにして得られた低粘度カチオン化ヒドロキシルアルキルグアーガムの付加されたエチレンオキシドのMS値は1.2、窒素含有率2.4重量%、30%水溶液の30℃粘度は320cpsであった。（試料番号1）

【0012】実施例2

実施例1の方法に準じてアルキレンオキシド、第4級窒素含有率および粘度の異なる低粘度カチオン化ヒドロキシルアルキルグアーガムおよび低粘度カチオン化ヒドロキシルアルキルローカストビーンガムを合成した。この結果を表1、表2および表3に示した。

【表1】

| 試料番号 | 付加されたアルキレンオキシドのMS値(モル/無水糖単位) | 窒素含有率(重量%) | 粘度(cps) |
|------|------------------------------|------------|---------|
| 2 | — 0 | 2.4 | 320 |
| 3 | E.O. 0.1 | 2.3 | 330 |
| 1 | E.O. 1.2 | 2.4 | 320 |
| 4 | P.O. 0.1 | 2.4 | 340 |
| 5 | P.O. 0.5 | 2.3 | 320 |
| 6 | P.O. 1.4 | 2.4 | 350 |
| 7 | P.O. 1.6 | 2.4 | 330 |

E.O. = エチレンオキシド, P.O. = プロピレンオキシド

【表2】

| 試料番号 | 付加されたアルキレンオキシド のMS値(モル/無水糖単位) | 窒素含有率 (重量%) | 粘度 (CPS) |
|------|----------------------------------|----------------|-------------|
| 8 | P.O. 1.1 | 0 | 340 |
| 9 | P.O. 1.1 | 0.1 | 320 |
| 10 | P.O. 1.1 | 0.2 | 330 |
| 11 | P.O. 1.1 | 2.4 | 330 |
| 12 | P.O. 1.1 | 3.0 | 340 |
| 13 | P.O. 1.1 | 3.4 | 330 |

P.O. = プロピレンオキシド

試料番号11はローカストビーンガム原料

【表3】

| 試料番号 | 付加されたアルキレンオキシド のMS値(モル/無水糖単位) | 窒素含有率 (重量%) | 粘度 (CPS) |
|------|----------------------------------|----------------|-------------|
| 14 | P.O. 1.1 | 2.4 | 2 |
| 15 | P.O. 1.1 | 2.3 | 5 |
| 16 | P.O. 1.1 | 2.4 | 50 |
| 17 | P.O. 1.1 | 2.4 | 150 |
| 18 | P.O. 1.1 | 2.4 | 250 |
| 19 | P.O. 1.1 | 2.3 | 350 |
| 20 | P.O. 1.1 | 2.4 | 400 |
| 21 | P.O. 1.1 | 2.4 | 500 |
| 22 | P.O. 1.1 | 2.3 | 540 |

P.O. = プロピレンオキシド

試料番号18、19はローカストビーンガム原料

【0013】実施例3

実施例1および実施例2で得た低粘度カチオン化ヒドロキシアルキルグアーガムまたは低粘度カチオン化ヒドロキシアルキルローカストビーンガムを用いて、表4に示した組成(A)のシャンプーを調製した。なお組成 *

* (B)は比較のために調製した、低粘度カチオン化ヒドロキシアルキルガラクトマンナンを配合しない組成物である。

【表4】

| 成 分 | 配合量(重量%) | |
|---------------------------|----------|-----|
| | (A) | (B) |
| ラウリルエーテルサルフェートナトリウム塩 | 10 | 10 |
| ラウリン酸トリエタノールアミン塩 | 5 | 5 |
| ヤシ脂肪酸ジエタノールアミド | 5 | 5 |
| 低粘度カチオン化ヒドロキシアルキルガラクトマンナン | 1 | 0 |
| エデト酸ジナトリウム塩 | 0.1 | 0.1 |
| 香料、着色料、防腐剤 | 適量 | 適量 |
| 精製水 | 残部 | 残部 |

低粘度カチオン化ヒドロキシアルキルガラクトマンナンとして、実施例 2 の試料の中から試料番号 1、2、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、18、20、21 および 22 の 18 種類を選んだ。この 18 種類のシャンプーに組成 (B) のものを併せた 19 種類のシャンプーそれぞれを、15 名の女性に *

* 使用させて、泡立ち、ぬめり感、使用後の髪の柔らかさなどの性能を比較した。この結果を表 5、表 6 および表 7 に示した。これらの表に示した数値は組成 (A) が優れているとした人数から組成 (B) が優れているとした人数を差し引いた値である。

【表 5】

| 項 目 | | シャンプー (表 1 へ 3 の試料番号) | | | | | |
|------|---------|-----------------------|---|---|---|---|---|
| | | 2 | 1 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 使用時 | 泡立ち | 1 | 4 | 4 | 4 | 5 | 4 |
| | ぬめり感 | 0 | 3 | 2 | 3 | 3 | 4 |
| | 滑らかさ | 0 | 5 | 4 | 4 | 5 | 5 |
| | 柔らかさ | 0 | 3 | 2 | 3 | 4 | 4 |
| | くし通りの良さ | -1 | 4 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 使用後 | 柔らかさ | 0 | 3 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| | 滑らかさ | 0 | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 |
| | べとつきのなさ | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | くし通りの良さ | 0 | 3 | 2 | 3 | 3 | 3 |
| | つや | 0 | 4 | 3 | 4 | 4 | 4 |
| 合 計 | | -2 | 3 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 総合評価 | | X | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

【表 6】

| 項 目 | | シャンプー (表 1 へ 3 の試料番号) | | | | | |
|------|---------|-----------------------|---|----|----|----|----|
| | | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
| 使用時 | 泡立ち | 0 | 3 | 4 | 4 | 5 | 3 |
| | ぬめり感 | 1 | 4 | 4 | 5 | 4 | 4 |
| | 滑らかさ | 0 | 3 | 4 | 4 | 5 | 3 |
| | 柔らかさ | 0 | 3 | 4 | 5 | 4 | 2 |
| | くし通りの良さ | -1 | 4 | 4 | 5 | 5 | 3 |
| 使用後 | 柔らかさ | 0 | 2 | 3 | 3 | 4 | 2 |
| | 滑らかさ | 0 | 3 | 3 | 4 | 4 | 3 |
| | べとつきのなさ | 0 | 2 | 3 | 3 | 4 | 2 |
| | くし通りの良さ | 1 | 4 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| | つや | 0 | 3 | 3 | 4 | 4 | 3 |
| 合 計 | | -3 | 1 | 3 | 4 | 5 | 1 |
| 総合評価 | | X | △ | 0 | 0 | 0 | △ |

【表 7】

| 項 目 | | シャンプー(表1〜3の試料番号) | | | | | |
|------|---------|------------------|----|----|----|----|----|
| | | 14 | 15 | 18 | 20 | 21 | 22 |
| 使用時 | 泡立ち | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 2 |
| | ぬめり感 | 3 | 4 | 4 | 4 | 4 | 2 |
| | 滑らかさ | 3 | 3 | 4 | 4 | 4 | 3 |
| | 柔らかさ | 3 | 4 | 4 | 5 | 4 | 2 |
| | くし通りの良さ | 4 | 4 | 5 | 5 | 5 | 3 |
| 使用后 | 柔らかさ | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 2 |
| | 滑らかさ | 3 | 4 | 4 | 4 | 4 | 3 |
| | べとつきのなさ | 2 | 3 | 3 | 3 | 4 | 2 |
| | くし通りの良さ | 4 | 3 | 3 | 4 | 4 | 3 |
| | フヤ | 3 | 4 | 4 | 4 | 4 | 3 |
| 合 計 | | 1 | 3 | 4 | 5 | 5 | 2 |
| 総合評価 | | X | 0 | 0 | 0 | 0 | Δ |

この表5の結果よりアルキレンオキシド付加のMS値が0.1以上であれば、使用時、使用後とも感触が改善されることがわかる。(表5の試料番号2に対する1、4、5、6、7の比較より)また、表6の結果より窒素含有率が0.2重量%以上であれば、シャンプーの性能が改善されるが、窒素含有率が3重量%以上になると、使用後のべとつきが大きくなり、総合的な好みにおいてマイナス要因となることがわかる。(表6の試料番号8に対する9、10、11、12、13の比較より)さらに、表7の結果より30%水溶液の30℃粘度が3cpsより低いときはぬめり感が不足し、500cpsより高いときはべとつき感があることがわかる。(試料番号14、22に対する15、18、20、20、21の比較より)

【0014】実施例4

* 本発明で用いる低粘度カチオンヒドロキシアルキルガラクトマンナンと比較するために、エチレンオキシドの付加MS値1.65、窒素含有率1.8重量%、30%水溶液の30℃粘度が20万cps以上(5%で3万cps)のカチオン変性ヒドロキシエチルセルロースを用いて実施例3の表4に示した組成(A)のシャンプーを作成した。そして同様に15名の女性によるテストをした結果、本発明の基材はカチオン変性ヒドロキシエチルセルロースより使用後のべとつきのなさやくし通りの良さの点で優れているということがわかった。

【0015】実施例5

本発明の化粧品基材として表1の試料番号1、表2の試料番号11、表3の試料番号17を用い下記表8の組成のクリームタイプのヘアリンスを調製した。

* 【表8】

| 成 分 | 配合量(重量%) |
|---------------------------|----------|
| ジステアリルジメチルアンモニウムクロリド | 5 |
| セチルアルコール | 3 |
| プロピレングリコール | 6 |
| ポリオキシエチレンセチルアルコール | 1 |
| グリセリン | 4 |
| 低粘度カチオン化ヒドロキシアルキルガラクトマンナン | 1 |
| エデト酸ジナトリウム塩 | 0.1 |
| 香料、着色料、防腐剤 | 適量 |
| 精製水 | 残部 |

このヘアリンスは、本発明の化粧品基材を配合しないものに比べて、使用時および使用後の風合が優れていた。

【0016】実施例6

本発明の化粧品基材として実施例5の同じ試料を用いて下記表9の組成のクレンジングクリームを調製した。

【表9】このクレンジングクリームは、本発明の化粧品

基材を配合しないものに比べて伸びがよく、使用中の油性感が優れていた。

【0017】実施例7

本発明の化粧品基材として実施例5と同じ試料を用いて下記表10の組成の中性クリームを調製した。

【表10】この中性クリームは、本発明の化粧品基材を配合しないものに比べて滑らかさおよびしっとり感に優

れ、しかもその効果は長時間持続した。

【0018】

【発明の効果】本発明の化粧品基材は、以下の利点がある。

(1) 毛髪や皮膚への親和性が良好で、フィルム形成性も良く、それらへの吸着性が優れる。

(2) 保温性が優れ、毛髪や皮膚をしっとりさせ、毛髪

に腰のある柔軟性を与え、毛髪をつやを向上させる。しかもこれらの効果は持続性がある。

(3) 毛髪や皮膚に平滑性を付与するので、使用後の感触が滑らかとなり、シャンプーに用いた場合には毛髪のくし通りが良くなり、きしみ感がなくなり、クリームなどに用いた場合には良好な使用感と仕上感を付与することができる。